

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-229027

⑬ Int.Cl.⁴G 03 C 1/76
1/52

識別記号

庁内整理番号

8205-2H
8205-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 二成分型ジアゾ複写材料

⑯ 特 願 昭59-84158

⑰ 出 願 昭59(1984)4月27日

⑱ 発 明 者 栗 栖 徳 夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑱ 発 明 者 平 林 猛 男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑱ 発 明 者 勝 呂 嘉 博 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
⑲ 代 理 人 弁 理 士 月 村 茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

二成分型ジアゾ複写材料

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上にプレコート層及びジアゾ化合物とカップラーを主成分とする感光層を設けた二成分型ジアゾ複写材料において、該プレコート層に、エステル部の炭素数が4以上の塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体の中から選ばれた樹脂の少なくとも一種を含有せしめたことを特徴とする二成分型ジアゾ複写材料。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は二成分型ジアゾ複写材料に関する。

従来技術

二成分型ジアゾ複写材料として、支持体上にプレコート層を介して感光層を設けたものが知られている。プレコート層は画像濃度向上の目的で設けられており、従来よりプレコート層に、

多孔質填料とでんぷんのような水溶性樹脂を使用することや、ポリスチレンのような合成樹脂を使用することが知られている。しかし、前者は水溶性であるため塗布液の増粘化が起り使用量が限定されるといつた欠点を有し、また後者は強度向上の寄与率が小さいいつた欠点を有する。

また、プレコート樹脂として酢酸ビニルやアクリル酸エステルを使用することも知られているが、これらの樹脂をプレコート樹脂として使用した複写材料を乾式現像した際には現像汚れが大きく乾式ジアゾ複写材料には適用困難であった。

目 的

本発明の目的は、プレコート層に適切な樹脂を用いることによつて、画像濃度を向上させ、さらに乾式現像の際の現像汚れを解消することにある。

構 成

本発明は支持体上にプレコート層及びジアゾ

AP

化合物とカップラーを主成分とする感光層を設けた二成分型ジアゾ複写材料において、該プレコート層に、エステル部の炭素数が4以上の塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体の中から選ばれた樹脂の少なくとも一種を含有せしめたことを特徴とするものである。

理由は明らかではないが、プレコート層にエステル部の炭素数が4以上の塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体樹脂を使用することによつて現像汚れは解消される。ここで、現像汚れとは、乾式複写機で現像する際、現像ボツクス内で感光紙が接触するピアノ線あるいは金属板等によつて感光紙の感光層又はプレコート層の剥離、さらに引き続いてピアノ線等への塗布物の付着が生じ、その結果、複写物の感光面にヤズ又は付着物が転写して起る汚れが生じる現象をいう。前記共重合体樹脂のエステル部の炭素数が4以上であることが肝要であり、炭素数4~20程度が好ましい。炭素数が4未満では乾式現像の際の現像汚れを十分に防止すること

はできない。炭素数4以上のエステルとしては、ブチル、オクチル、ラウリル、ステアリル、ドデシル等が挙げられる。

また、プレコート層には、多孔質の填料を併用するとよい。填料としてはシリカ微粒子、スターチ、クレー、アルミナ、炭酸カルシウム、尿素-ホルマリン樹脂微粒子、ステレン樹脂微粒子等の有機又は無機フィラーが挙げられる。なお、本発明の目的を疎外しない範囲で他の樹脂をプレコート層に混合することは防げず、また他の第三、第四成分等を含有させてもよい。

感光層はジアゾ化合物及びカップラーを主成分とするが、ジアゾ化合物及びカップラーとしては、従来より二成分型ジアゾ複写材料の分野で使用されているものがそのまま適応できる。

従つて、ジアゾ化合物としては例えば、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジプロピルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-

ジアゾ-1-ジベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノ-2-メチルベンゼン、4-ジアゾ-1-ベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジプロトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-アニリノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノ-3-カルボキシベンゼン、4-ジアゾ-1-トリルメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1, 4-メトキシベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼンなどのジアゾ化合物と塩化物の金属ヘイライド(塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化錫など)との複塩及び、前記ジアゾ化合物の硫酸、四弗化硼酸、ヘキサフルオロ磷酸などの強酸の塩などがあげられるが、勿論これらに限定されるも

のではない。

カップラーとしては例えば、レゾルシン、フロログルシン、2, 5-ジメチル-4-モルホリノメチルフェノール、3-ヒドロキシシアノアセトアニリド、p-スルホアセトアニリド、1-ベンゾイルアミノ-8-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホンアミド、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ソーダ、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ソーダ、2, 5-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ソーダ、1-ヒドロキシナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、1-アミノ-3-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホンアミド、ナフトールAB、ナフトールAB-D、2-ヒドロキシナフタレン-3-ピグアナイド、2-ヒドロキシナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシナフトエ酸-N-ジメチルアミノプロピルアミド塩酸塩、2, 2', 4,

4'-テトラヒドロキシジフェニル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホキシドなどがあげられるが、勿論これらに限定されるものでない。

本発明では以上の素材の他に、通常ジアゾ複写材料に用いられている各種の添加剤を用いることができる。例えば現像促進剤としてエチレングリコール、トリエチレングリコールなど；保存性向上剤としてナフタレン-モノスルホン酸ナトリウム、ナフタレン-ジスルホン酸ナトリウム、ナフタレン-トリスルホン酸ナトリウム、スルホサリチル酸、硫酸カドミウム、硫酸マグネシウム、塩化カドミウム、塩化亜鉛など；酸化防止剤としてチオ尿素、尿素など；溶解剤としてカフエイン、テオフィリンなど；安定剤としてクエン酸、酒石酸、硫酸、砒酸、硼酸、磷酸、ピロ磷酸などが適宜配合されてよく、その他にもサポニンを少量添加することができる。また画像濃度向上剤として、感光層にもシリカ、スターチ、クレイ、樹脂等の無機有機微

粒子が適量添加されていても良い。

本発明のジアゾ複写材料を作製するには、紙、フィルム等の支持体上に、まず主に前記の樹脂と必要に応じて多孔質の填料、その他の添加剤を添加した塗布液を通常の塗布法により塗布乾燥して0.1g/㎡～5g/㎡のプレコート層を設け、さらにその上にジアゾ化合物、カップリング成分、必要に応じて多孔質の填料及びその他の助剤より成る塗布液を塗布乾燥して感光層を設ければ良い。

効果

本発明によれば、プレコート層にエステル部の炭素数が4以上の塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体樹脂を使用するため、画像濃度が向上される上、乾式現像の際の現像汚れも解消される。

以下、実施例により本発明の効果を具体的に示す。

実施例 1

塩化ビニル-アクリル酸オクチル共重合樹脂(50%エマルジョン)

6g

シリカ微粒子	5g
水	100g
より成る塗布液をジアゾ複写紙用原紙の表面に塗布乾燥して1g/㎡のプレコート層を設けた。	
さらにその上に	
p-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウムクロライド・ $\frac{1}{2}$ NaCl	0.5g
2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ソーダ	2g
クエン酸	2g
塩化亜鉛	5g
チオ尿素	5g
エチレングリコール	5g
水	100g

より成る塗布液を塗布乾燥して約1g/㎡の感光層を形成しジアゾ複写材料(サンプルA)を得た。

一方、比較の為に、プレコート層を除去し、かわりにサンプルAの感光液の中に、サンプルAのプレコート層のシリカ微粒子と同量のシリ

カ微粒子を加えた他は同様にしてジアゾ複写材料を得た(サンプルB)。また、サンプルAのプレコート液中の塩化ビニル-アクリル酸オクチル共重合樹脂を除き、かわりに同量のカゼインを加えた他は同様にしてジアゾ複写材料を得た(サンプルC)。さらに、サンプルAのプレコート液中のポリ塩化ビニル-アクリル酸オクチル共重合樹脂を除き、かわりに同量のポリ酢酸ビニルを加えた他は同様にしてジアゾ複写材料を得た(サンプルD)。また、サンプルAの塩化ビニル-アクリル酸オクチル共重合樹脂のかわりに同量の塩化ビニル-アクリル酸メチルを用いた他は同様にしてジアゾ複写材料(サンプルE)を得た。

以上のようにして得られた各サンプルを乾式ジアゾ複写機(リコー製SM-1500)を用いて現像した後、フォトメトリ濃度計を用いて画像濃度を測定した。また乾式現像の際の現像汚れは、前記の複写機で各サンプルを5mm/秒の速度で5000枚現像を行つた後5000枚目の

各サンプルのキズ汚れの有無、及び現像部内の
汚れの有無で判断した。結果を表-1に示す。

表 - 1

	画像濃度	サンプルのキズ、汚れ	現像部内の汚れ
サンプル	1.30	認められず	認められず
・ B 比較例	1.10	汚れ有り	付着物有り
・ C	1.20	キズ、汚れとも大	付着物大
・ D	1.21	・	・
・ E	1.29	認められず	わずかに付着物 有り

表-1に示した通り本発明は濃度が高くかつ
乾式現像の際の現像汚れは認められないことが
分る。

実施例 2

塩化ビニル-アクリル酸ブチル共重合物 (50%エマルジョン)	5g
尿素・ホルマリン樹脂微粒子	3g
水	100g

より成る塗布液をジアゾ複写紙用原紙の表面に

は同様にしてジアゾ複写材料を得た(サンプル
G)。サンプルGの画像濃度はサンプルEより
も0.15低く、かつ現像汚れも大きかった。

実施例 3

塩化ビニル-アクリル酸オクチル 共重合樹脂(50%エマルジョン)	5g
スチレン樹脂微粒子	2g
水	100g

より成る塗布液をジアゾ複写紙用原紙の表面に
塗布乾燥して0.6g/㎡のプレコート層を設けた。
その上に更にサンプルFの感光液の中に、スチ
レン樹脂微粒子を2g加えた他は同様にして感
光層を設け複写材料を得た(サンプルH)。
得られたサンプルを実施例1と同様に現像した
ところ高濃度画像が得られた。また現像汚れも
なかった。

塗布乾燥して0.8g/㎡のプレコート層を設けた。

その上に更に

2,5-ジエトキシ-4-ホルホルノベンゼン ジアゾニウムクロライド・ $\frac{1}{2}$ ZnCl_2	2g
2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸 ホルホルノプロピルアミド	2.5g
塩化亜鉛	1.5g
チオ尿素	1.5g
酒石酸	2g
トリエチレングリコール	3.5g
水	100g

より成る塗布液をジアゾ複写紙用原紙の表面に
塗布乾燥して感光層を設けた。得られたジアゾ
複写材料(サンプルF)を実施例1と同様にし
て現像を行つたところ、鮮明な高濃度青色画像
を得た。また実施例1と同様に現像汚れもなか
った。

一方比較の為にサンプルFの塩化ビニル-ア
クリル酸ブチル共重合物を除去し、かわりにポ
リアクリル酸樹脂をプレコート層に使用した他

特許出願人 株式会社 リコー
代理人 弁理士 月村 名

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004499890
WPI Acc No: 1986-003234/ 198601
XRAM Acc No: C86-001373
XRPX Acc No: N86-002267

Two component diazo copying material - comprises precoating layer,
photosensitive layer contg. diazo cpd. and a coupler

Patent Assignee: RICOH KK (RICO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60229027	A	19851114	JP 8484158	A	19840427	198601 B
JP 93044659	B	19930707	JP 8484158	A	19840427	199330

Priority Applications (No Type Date): JP 8484158 A 19840427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60229027	A		4		
JP 93044659	B		4	G03C-001/79	Based on patent JP 60229027

Abstract (Basic): JP 60229027 A

- Copying material with precoating layer, and photosensitive layer
has diazo cpd. and coupler as main ingredients, on a base, wherein the
precoating layer includes at least one kind of resin e.g. inter polymer
of vinyl chloride and acrylic ester with less than 4C at the ester
portion.

USE/ADVANTAGE - Image density is improved and dirt is prevented
using dry development.

0/0

Title Terms: TWO; COMPONENT; DIAZO; COPY; MATERIAL; COMPRISE; PRECOAT;
LAYER; PHOTSENSITISER; LAYER; CONTAIN; DIAZO; COMPOUND; COUPLE

Derwent Class: A14; A89; E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-001/79

International Patent Class (Additional): G03C-001/52; G03C-001/76

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E03; A04-F06E4; A12-L01; E10-E02D; E21-E;
E26-A01; G06-A; G06-F02

Plasdoc Codes (KS): 0209 0218 0231 0495 3006 3020 0537 0544 0579 0593 0761
2718 2809

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 040 061 062 063 074 076 081 082 083 084 27& 477 63& 658
729

Chemical Fragment Codes (M3):

02 G012 G016 G022 G100 G221 H4 H402 H403 H442 H443 H8 M280 M320 M414
M510 M520 M531 M540 M782 M903 Q130 Q311 Q346 R043

Chemical Fragment Codes (M4):

01 G013 H1 H103 H141 K0 K5 K533 L7 L722 M210 M211 M212 M213 M231 M232
M273 M282 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M640 M782 M903 Q130 Q344
Q346 R043 W003 W030 W041 W131

03 G012 G016 G022 G100 G221 H4 H402 H403 H442 H443 H8 M280 M320 M414
M510 M520 M531 M540 M782 M903 Q130 Q311 Q346 R043 W003 W030 W122

Derwent Registry Numbers: 0851-U; 0856-U

? e pn=jp 52051138

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004499890

WPI Acc No: 1986-003234/ 198601

XRAM Acc No: C86-001373

XRPX Acc No: N86-002267

Two component diazo copying material - comprises precoat layer,
photosensitive layer contg. diazo cpd. and a coupler

Patent Assignee: RICOH KK (RICO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60229027	A	19851114	JP 8484158	A	19840427	198601 B
JP 93044659	B	19930707	JP 8484158	A	19840427	199330

Priority Applications (No Type Date): JP 8484158 A 19840427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60229027	A		4		
JP 93044659	B		4	G03C-001/79	Based on patent JP 60229027

Abstract (Basic): JP 60229027 A

Copying material with precoat layer, and photosensitive layer
has diazo cpd. and coupler as main ingredients, on a base, wherein the
precoat layer includes at least one kind of resin e.g. inter polymer
of vinyl chloride and acrylic ester with less than 4C at the ester
portion.

USE/ADVANTAGE - Image density is improved and dirt is prevented
using dry development.

0/0

Title Terms: TWO; COMPONENT; DIAZO; COPY; MATERIAL; COMPRISE; PRECOAT;
LAYER; PHOTSENSITISER; LAYER; CONTAIN; DIAZO; COMPOUND; COUPLE

Derwent Class: A14; A89; E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-001/79

International Patent Class (Additional): G03C-001/52; G03C-001/76

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E03; A04-F06E4; A12-L01; E10-E02D; E21-E;

E26-A01; G06-A; G06-F02

Plasdoc Codes (KS): 0209 0218 0231 0495 3006 3020 0537 0544 0579 0593 0761
2718 2809

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 040 061 062 063 074 076 081 082 083 084 27& 477 63& 658
729

Chemical Fragment Codes (M3):

02 G012 G016 G022 G100 G221 H4 H402 H403 H442 H443 H8 M280 M320 M414
M510 M520 M531 M540 M782 M903 Q130 Q311 Q346 R043

Chemical Fragment Codes (M4):

01 G013 H1 H103 H141 K0 K5 K533 L7 L722 M210 M211 M212 M213 M231 M232
M273 M282 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M640 M782 M903 Q130 Q344
Q346 R043 W003 W030 W041 W131

03 G012 G016 G022 G100 G221 H4 H402 H403 H442 H443 H8 M280 M320 M414
M510 M520 M531 M540 M782 M903 Q130 Q311 Q346 R043 W003 W030 W122

Derwent Registry Numbers: 0851-U; 0856-U